

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-208002

(43)Date of publication of application : 26.07.1994

(51)Int.Cl.

G02B 1/10

G02B 1/04

(21)Application number : 03-171044

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND
CO LTD

(22)Date of filing : 11.07.1991

(72)Inventor : SHIMAMURA NAHOKO
OGURA TOSHIKI

(54) ANTIREFLECTION FILM OF PLASTIC OPTICAL PARTS AND ITS FORMATION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the antireflection film having excellent adhesion, durability, optical characteristics and mass productivity by forming a silicon monoxide film of a first layer, a tantalum oxide layer of a second layer and silicon dioxide layer of a third layer on the surface of a plastic substrate and introducing gaseous oxygen at the time of forming the first layer and the second layer.

CONSTITUTION: The silicon monoxide film 2, the tantalum oxide layer 3 and the silicon dioxide film 4 are formed in this order on the acrylic resin substrate 1. The silicon monoxide film 2 of the first layer is formed by evacuating the inside of a vacuum vapor deposition chamber, then introducing the prescribed amt. of oxygen therein and forming the m of the silicon monoxide at a prescribed vapor deposition to a thickness of $10/4$ ($\lambda 0=520\text{nm}$) optical fiber thickness. The prescribed amt. of the oxygen is then introduced into the chamber and the film of the tantalum oxide is formed at the prescribed vapor deposition rate to the thickness of $\lambda 0/4$ optical film thickness. The introduction of the oxygen is then stopped and the film of the silicon dioxide is formed at the prescribed vapor deposition rate to the thickness of $\lambda 0/4$ optical film thickness. As a result, the adhesion to the plastic substrate 1 is assured by the first layer 2 and the optical properties are maintained by the second layer 3. The wear resistance is improved by the third layer 4.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The 1st aforementioned layer is the antireflection film of the optic made from plastics which was the structure which forms the vacuum evaporatio no film of the three-tiered structure of the 1st layer, the 2nd layer, and the 3rd layer in the front face of the optic made from plastics in order from a surface-layer side at an air side, and the 2nd layer carried out 1 silicon oxide, and tantalum oxide and the 3rd layer carried out the subject of the silicon dioxide, and was constituted.

[Claim 2] The formation method of the antireflection film of the optic made from plastics which introduces and carries out the vacuum evaporatio no of the oxygen gas into a vacuum evaporatio no tub in case the 1 silicon oxide of the 1st layer and the tantalum oxide vacuum evaporatio no film of the 2nd layer are formed.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the antireflection film and its formation method of the optic made from plastics for which optical system, such as a video projection receiving set, a video camera, and a still camera, is used.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although many inorganic glass has been conventionally used for optics, such as a lens, it is lightweight, and processing is easy in recent years, and a plastic lens excellent in mass-production nature has come to be used as an optic. However, optics made from plastics, such as a plastic lens, have the fault that reflection of the light in a front face is large, like inorganic glass. In order to cancel this fault, an antireflection film is formed in a lens front face like inorganic glass, and preventing reflection of the light in a front face is known as general technology. (For example, the collection No 87 of "design [of precision plastics optical RANZU], forming-technique, and its trouble" Triceps data, P6-1-P6-4) .

[0003] The conventional antireflection film and its conventional formation method of the optic made from plastics are explained below, referring to a drawing. What consists of magnesium fluoride (MgF_2) as an antireflection film of a monolayer is common, and the composition is shown in drawing 2 . the spectrum when forming the magnesium fluoride film 12 in the front face of the acrylic resin (polymethylmethacrylate) substrate 11 of a refractive index 1.49 -- a reflection property is shown in b of drawing 3 a spectrum when the property c of drawing 3 does not form the antireflection film for comparison --

anti-***** is shown Although an antireflection film 12 is usually formed of a vacuum deposition method, in order that it may raise the adhesion and endurance of an antireflection film and a plastic plate recently, the method of heating and carrying out vacuum deposition of the plastic plate to 60 degrees C · 80 degrees C and the method of forming an antireflection film using the method of carrying out RF ion plating are performed. Although this antireflection film uses one kind of vacuum evaporation matter, there are a thing (JP,60-129701,A), an antireflection film (JP,63-172201,A) of the two-layer structure of a cerium oxide and silicon oxide (SiOx), etc. which were made into three layer structures, using silicon-dioxide and magnesium fluoride as what used two kinds of vacuum evaporation matter. As what used three more or more kinds of vacuum evaporation matter, there is an antireflection film (JP,63-81402,A) of three layer structures of a silicon dioxide, an aluminum oxide, and a cerium oxide. [0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It was impossible to have performed substrate heating (300 degrees C · 400 degrees C) performed in case the melting temperature and the heat deflection temperature of plastics are low and a vacuum evaporation film is formed in an inorganic glass substrate by

the problem of the discharge gas from the interior of plastics etc. by such a conventional antireflection film and its conventional formation method.

[0005] For this reason, a firm vacuum evaporation film was not able to be obtained on the plastic lens. In order to form an antireflection film in a plastics base material reluctantly at low temperature 60 degrees C · 80 degrees C or less, membranous adhesion was bad and endurance was also a low thing. Moreover, as mentioned above, the plastics base material was heated at 60 degrees C · 80 degrees C, and the antireflection film formed using the RF ion plating method tended to generate a crack.

[0006] Moreover, it was difficult to fix the film production conditions at the time of film formation, and to keep a plastics surface state constant, and was not a thing suitable for mass production. Furthermore, as the antireflection film of the monolayer of magnesium fluoride is shown in b of drawing 3, the residual reflection factor in main wavelength (λ_0) is about 1.5%, and cannot say it as property sufficient as an antireflection film.

[0007] Moreover, the three-layer antireflection film (JP,60-129701,A) of magnesium fluoride and a silicon dioxide does not produce a crack, and although endurance is also comparatively good, it cannot say a residual reflection factor

with property of the same grade as a monolayer, and sufficient.

[0008] Moreover, since the bilayer antireflection film of a cerium oxide and silicon oxide is inferior to chemical durability in the cerium oxide of the vacuum evaporation matter, a problem is in the membranous product made from durability.

[0009] In the conventional antireflection film, it had the technical problem that the optical property as an antireflection film in which the adhesion on the front face of plastics is inferior to bad endurance was not enough, as mentioned above.

[0010] this invention solves such a technical problem and it aims at offering the antireflection film made from plastics excellent in adhesion, endurance, an optical property, and mass-production nature, and its formation method.

[0011]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose the antireflection film of the optic made from plastics of this invention 1 silicon oxide film is formed as the 1st layer on the surface of a plastic plate. It considers as the composition which forms a tantalum oxide film in the 2nd layer on it, and forms a silicon-dioxide film in the 3rd layer. Oxygen is introduced in case 1 silicon oxide film of the 1st layer and the tantalum oxide film of the second layer are formed. And the refractive index of

the tantalum oxide of 1.65-1.60, and the 2nd layer is controlled to 1.90-1.95, and the refractive index of the silicon dioxide of the 3rd layer is controlled for the refractive index of the 1 silicon oxide of the 1st layer to 1.46.

[0012]

[Function] According to this composition, secure adhesion with a plastic plate by the 1st layer, maintain the quality of optical fitness by the 2nd layer, abrasion resistance is made to improve by the 3rd layer, and the adhesion of an antireflection film, endurance, and an optical property are made to improve.

[0013]

[Example] It explains referring to a drawing below about the antireflection film and its formation method of the optic made from plastics of this invention. [of one example]

[0014] a of drawing 3 shows a light reflex property that much to drawing 1 for the composition of the antireflection film of the optic made from plastics of one example of this invention. In this example, a plastic plate is acrylic resin (poly methyl METAKURI mate). As shown in drawing 1, it forms on the acrylic resin substrate 1 in order of 1 silicon oxide film 2, the tantalum oxide film 3, and the silicon-dioxide film 4. The concrete content of each optical element is shown in (Table 1).

[0015]

[Table 1]

	光学的膜厚	物 質	屈 折 率
入 射 膜 質		空 気	
第 3 層	$\lambda/4$	二酸化ケイ素膜	1.46
第 2 層	$\lambda/4$	酸化タンタル膜	1.90
第 1 層	$\lambda/4$	--結晶ケイ素膜	1.68
プラスチック基板		アクリル樹脂	1.49

[0016] Each film was formed on condition that the following, after 1 silicon oxide film of the 1st layer exhausts the inside of a vacuum deposition tub to 1.0×10^{-5} Torr, it introduces oxygen to 3×10^{-5} Torr, and is optical in 1 silicon oxide -- it formed in the thickness of thickness $\lambda/4$ ($\lambda=520\text{nm}$) by about 4-6Å of evaporation rates, and sec The refractive index of the 1 silicon oxide at this time is 1.68. next, oxygen is introduced to 5×10^{-5} Torr, and optical in tantalum oxide (Ta_2O_5) -- it formed in the thickness of thickness $\lambda/4$ ($\lambda=520\text{nm}$) by about 5-8Å of evaporation rates, and sec The refractive index of the tantalum oxide at this time is 1.90. next introduction of oxygen is stopped and optical in a silicon dioxide at degree of vacuum 1×10^{-5} Torr -- it formed in the thickness of thickness $\lambda/4$ ($\lambda=520\text{nm}$) by about 10Å of evaporation rates, and sec

[0017] The following examinations were performed in order to check the adhesion of the antireflection film of this example, and endurance.

(1) Adhesive-tape friction test (after

leaving it for 1000 hours in the high-humidity/temperature atmosphere of the temperature of 40 degrees C, and 85% of relative humidity) an adhesive tape is stuck to the optic front face made from plastics, and is torn off (2) humidity resistance tests (it is left for 1000 hours in the high-humidity/temperature atmosphere of the temperature of 40 degrees C, and 95% of relative humidity), (3) -- they are a spalling test (it repeats leaving it every [during 30 minutes] by turns in the temperature of -30 degrees C, and 70-degree C low temperature and elevated-temperature atmosphere for about 100 hours), and an alcohol test-proof [(4)] (it is immersed for 10 minutes to the solution of ethyl alcohol) A test result is shown in (Table 2).

[0018]

[Table 2]

試 験 項 目	実 施 例
(1) 粘着テープ剥離試験	剥離無し
(2) 耐湿試験	腐食無し
(3) 剥離試験	剥離無し
(4) 耐アルコール試験	浸食無し

[0019] As shown in (Table 2), the antireflection film of this example is excellent in adhesion and endurance. Furthermore, although there were some as which generating of a crack is regarded at the time of antireflection film formation, in the film of this example, there is no generating of a crack and it

was always conventionally stable. On main wavelength ($\lambda=520\text{nm}$), a reflection factor is 0.5% or less, and the reflection factor property which is excellent as an antireflection film and was excellent over the wide band was acquired so that a of drawing 3 might show also about a part light reflex property.

[0020] In addition, although each thickness was constituted from this example as shown in (Table 1), it is [that what is necessary is not to be limited to a value / especially / (Table 1)] and just to make it change according to design wavelength / satisfactory / thickness / if film composition is the composition shown in drawing 1.

[0021]

[Effect of the Invention] According to the antireflection film of the optic made from plastics of this invention, so that clearly also from explanation of the above example It considers as the composition which forms 1 silicon oxide film of the 1st layer, the tantalum oxide film of the 2nd layer, and the silicon-dioxide film of the 3rd layer on the surface of a plastic plate. In case 1 silicon oxide film of the 1st layer and the tantalum oxide film of the 2nd layer are formed, by introducing oxygen gas, it becomes the thing excellent in adhesion, endurance, and the part light reflex property, and some which become size have the practical value.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The cross section of the antireflection film of one example of this invention

[Drawing 2] The cross section of the conventional antireflection film

[Drawing 3] Drawing showing the part light reflex property of the antireflection film of this invention

[Description of Notations]

- 1 Plastic Plate
- 2 1 Silicon Oxide Film
- 3 Tantalum Oxide Film
- 4 Silicon-Dioxide Film

特開平6-208002

(43)公開日 平成6年(1994)7月26日

(51)Int.Cl.⁴G 0 2 B 1/10
1/04

識別記号

庁内整理番号

A 8807-2K
8807-2K

F 1

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平3-171044

(22)出願日 平成3年(1991)7月11日

(71)出願人 00005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 島村 奈保子

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

(72)発明者 小倉 敏明

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 小畑治 明 (外2名)

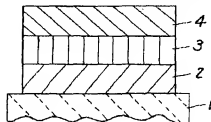
(54)【発明の名称】 プラスチック製光学部品の反射防止膜と その形成方法

(57)【要約】

【目的】 密着性、耐久性、光学特性および量産性に優れたプラスチック製光学部品の反射防止膜とその形成方法を提供する。

【構成】 プラスチック基板1の表面側から第1層目に一酸化ケイ素膜2、第2層目に酸化タantal膜3、第3層目に二酸化ケイ素膜4を形成する三層構造の構成で、第1層目、第2層目を形成する際に酸素を導入する。この構成によりプラスチック製光学部品の反射防止膜の密着性、耐久性、反射率、量産性を改善することができる。

1 プラスチック基板
2 一酸化ケイ素膜
3 酸化タantal膜
4 二酸化ケイ素膜



【特許請求の範囲】

【請求項1】 プラスチック製光学部品の表面に、表面層側から空気側に順に、第1層、第2層、第3層の3層構造の蒸着膜を形成する構造であって、前記第1層は一酸化ケイ素を、第2層は酸化タンタルを、そして第3層は二酸化ケイ素を主体として構成したプラスチック製光学部品の反射防止膜。

【請求項2】 第1層の一酸化ケイ素および第2層の酸化タンタル蒸着膜を形成する際に、蒸着槽中に酸素ガスを導入して蒸着するプラスチック製光学部品の反射防止膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ビデオプロジェクション受像機、ビデオカメラ、スチルカメラなどの光学系の使用されるプラスチック製光学部品の反射防止膜とその形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、レンズなどの光学部品には無機硝子が多く使用されてきたが、近年、軽量化加工が容易であり、かつ量産性に優れているプラスチックレンズが光学部品として用いられるようになってきた。しかしながら、プラスチックレンズなどのプラスチック製光学部品には、無機硝子と同様に表面での光の反射が大きいという欠点がある。この欠点を解消するために、無機硝子と同様に反射防止膜をレンズ表面に形成し、表面での光の反射を防ぐことは一般技術として知られている。(たとえば「精密プラスチック光学レンズの設計、成形技術とその問題点」トリックアップ資料No87、P6-1〜P6-4)。

【0003】 以下に従来のプラスチック製光学部品の反射防止膜とその形成方法を図面を参照しながら説明する。単層の反射防止膜としてはフッ化マグネシウム(MgF₂)からなるものが一般的であり、その構成を図2に示す。屈折率1.49のアクリル樹脂(ポリメチルメタクリレート)基板11の表面にフッ化マグネシウム膜12を形成したときの分光反射特性を図3のbに示す。比較のために図3の特性cは反射防止膜を形成していない場合の分光反射特性を示す。反射防止膜12は、通常、真空蒸着法によって形成されるが、最近では反射防止膜とプラスチック基板との密着性や耐久性を向上させるために、プラスチック基板を60℃〜80℃に加熱して真空蒸着する方法や、RFイオンプレーティングする方法を用いて反射防止膜を形成する方法が行われている。この反射防止膜は一種類の蒸着物質を使用したものであるが、二種類の蒸着物質を使用したものとしては、二酸化ケイ素とフッ化マグネシウムを用いて三層構造にしたもの(特開昭60-129701号公報)や酸化セリウムと酸化ケイ素(SiO₂)の二層構造の反射防止膜(特開昭63-172201号公報)などがある。さ

らに三種類以上の蒸着物質を使用したものとしては、二酸化ケイ素と酸化アルミニウムと酸化セリウムの三層構造の反射防止膜(特開昭63-81402号公報)がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 このよう従来からの反射防止膜とその形成方法では、プラスチックの溶融温度や熱変形温度が低く、またプラスチック内部からの放散ガスの問題などにより、無機硝子基板に蒸着膜を形成する際に行う基板加熱(300℃〜400℃)を行うことが不可能であった。

【0005】 このため、プラスチックレンズ上に強固な蒸着膜を得ることができなかった。やむなく60℃〜80℃以下の低温でプラスチック基材に反射防止膜の形成を行うため、膜の密着性が悪く、耐久性も低いものであった。また上記のようにプラスチック基材を60℃〜80℃に加熱したり、RFイオンプレーティング方法を用いて形成した反射防止膜はクラックを発生しやすかった。

【0006】 また、膜形成時の製膜条件を一定にし、かつプラスチック表面状態を一定に保つことは困難であり、量産に適するものではなかった。さらにフッ化マグネシウムの単層の反射防止膜は、図3のbに示すように、中心波長(λ_0)における残存反射率は約1.5%であり、反射防止膜としては十分な特性とはいえない。

【0007】 また、フッ化マグネシウムと二酸化ケイ素の三層反射防止膜(特開昭60-129701号公報)はクラックは生じなく、耐久性も比較的良好だが、残存反射率が単層膜と同程度であり十分な特性とはいえない。

【0008】 また、酸化セリウムと酸化ケイ素の二層反射防止膜は蒸着物質の酸化セリウムが化学的耐久性に劣るので膜の耐久製に問題がある。

【0009】 以上のように従来の反射防止膜には、プラスチック表面との密着性が悪い、耐久性に劣る、反射防止膜としての光学特性が十分でないという課題を有していた。

【0010】 本発明はこのような課題を解決するもので、密着性、耐久性、光学特性および量産性にすぐれたプラスチック製反射防止膜とその形成方法を提供することを目的とするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】 上記の目的を達成するために本発明のプラスチック製光学部品の反射防止膜は、プラスチック基板の表面に第1層目として一酸化ケイ素膜を形成し、その上の第2層目に酸化タンタル膜、第3層目に二酸化ケイ素膜を形成する構成とし、第1層目の一酸化ケイ素膜および第2層目の酸化タンタル膜を形成する際に酸素を導入し、かつ、第1層目の一酸化ケイ素の屈折率を1.65〜1.60、第2層目の酸化タンタルの屈折率を1.90〜1.95に第3層目の二酸化ケ

イ素の屈折率を1.46に制御するようにしたものである。

【0012】

【作用】この構成によれば、第1層でプラスチック基板との密着性を確保し、第2層で光学適性質を保持、第3層で耐磨耗性を向上させることになり、反射防止膜の密着性、耐久性、光学特性を向上させることになる。

【0013】

【実施例】以下に本発明の一実施例のプラスチック製光学部品の反射防止膜とその形成方法について図面を参照*10

*しながら説明する。

【0014】図1に本発明の一実施例のプラスチック製光学部品の反射防止膜の構成を、図3のaはその分光反射特性を示す。本実施例ではプラスチック基板は、アクリル樹脂（ポリメチルメタクリレート）である。図1に示すように、アクリル樹脂基板1の上に、一酸化ケイ素膜2、酸化タンタル膜3、二酸化ケイ素膜4の順に形成する。各光学要素の具体的内容は（表1）に示す。

【0015】

【表1】

	光学的膜厚	物 質	屈 折 率
入 射 媒 質		空 気	
第 3 層	$\lambda_0/4$	二酸化ケイ素膜	1.46
第 2 層	$\lambda_0/4$	酸化タンタル膜	1.90
第 1 層	$\lambda_0/4$	一酸化ケイ素膜	1.68
プラスチック基板		アクリル樹脂	1.49

【0016】各膜は以下の条件で形成した。第1層の一酸化ケイ素膜は真空蒸着槽内を 1.0×10^{-5} Torrまで排気した後、酸素を 3×10^{-5} Torrまで導入し、一酸化ケイ素を光学的膜厚 $\lambda_0/4$ （ $\lambda_0 = 520$ nm）の厚さに蒸着速度約 $4 \sim 6 \text{ Å/sec}$ で形成した。このときの一酸化ケイ素の屈折率は1.68である。つぎに酸素を 5×10^{-5} Torrまで導入し、酸化タンタル（ Ta_2O_5 ）を光学的膜厚 $\lambda_0/4$ （ $\lambda_0 = 520$ nm）の厚さに蒸着速度約 $5 \sim 8 \text{ Å/sec}$ で形成した。このときの酸化タンタルの屈折率は1.90である。つぎに酸素の導入を停止し、真空度 1×10^{-5} Torrで二酸化ケイ素を光学的膜厚 $\lambda_0/4$ （ $\lambda_0 = 520$ nm）の厚さに蒸着速度約 10 Å/sec で形成した。

【0017】本実施例の反射防止膜の密着性、耐久性を

確認するため以下の試験を行った。

(1) 粘着テープ剥離試験（温度 40°C 、相対湿度85%の高温・高温雰囲気中に1000時間放置した後、粘着テープをプラスチック製光学部品表面に密着し、引きはがす。）、(2) 耐湿試験（温度 40°C 、相対湿度95%の高温・高温雰囲気中に1000時間放置）、(3) 熱衝撃試験（温度 -30°C と 70°C の低温・高温雰囲気中に交互に30分間ずつ放置するのを約100時間反復する）、(4) 耐アルコール試験（エチルアルコールの溶液に10分間浸漬）である。（表2）に試験結果を示す。

【0018】

【表2】

5 試 験 項 目	6 実 施 例
(1) 粘着テープ剥離試験	異状無し
(2) 耐湿試験	異状無し
(3) 熱衝撃試験	異状無し
(4) 耐アルコール試験	異状無し

【0019】(表2)からわかるように本実施例の反射防止膜は、密着性、耐久性に優れている。さらに従来は反射防止膜形成時にクラックの発生が見られるものもあったが、本実施例の膜においてはクラックの発生はなく、常時安定していた。分光反射特性に関しても図3のaからわかるように、中心波長($\lambda_0 = 520\text{nm}$)で、反射率は0.5%以下であり、反射防止膜として優れており、かつ広い帯域にわたって優れた反射率特性が得られた。

【0020】なお、本実施例では、各膜厚を(表1)に示すように構成したが、膜厚は特に(表1)の値に限定されるものではなく、設計波長に応じて変化させれば良く、膜構成が図1に示す構成であれば問題ない。

【0021】

【発明の効果】以上の実施例の説明からも明らかなように、本発明のプラスチック製光学部品の反射防止膜によ

れば、プラスチック基板の表面に第1層目の一酸化ケイ素膜、第2層目の酸化タンタル膜、第3層目の二酸化ケイ素膜を形成する構成とし、第1層目の一酸化ケイ素膜と第2層目の酸化タンタル膜を形成する際に酸素ガスを導入することにより、密着性、耐久性、分光反射特性に優れたものになり、その実用上の価値は大きなものがある。

【図面の簡単な説明】

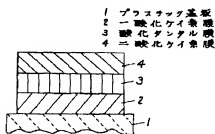
【図1】本発明の一実施例の反射防止膜の断面図

【図2】従来の反射防止膜の断面図

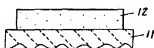
【図3】本発明の反射防止膜の分光反射特性を示す図
【符号の説明】

- 1 プラスチック基板
- 2 一酸化ケイ素膜
- 3 酸化タンタル膜
- 4 二酸化ケイ素膜

【図1】



【図2】



【図3】

